

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-210975

(43) 公開日 平成9年(1997)8月15日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

G 0 1 N 29/18  
29/02

識別記号

庁内整理番号

F I

G 0 1 N 29/18  
29/02

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 3 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平8-35669

(22) 出願日 平成8年(1996)1月30日

(71) 出願人 000001063

栗田工業株式会社

東京都新宿区西新宿3丁目4番7号

(72) 発明者 長尾 信明

東京都新宿区西新宿3丁目4番7号 栗田工業株式会社内

(72) 発明者 脇山 正明

東京都新宿区西新宿3丁目4番7号 栗田工業株式会社内

(72) 発明者 坂口 彩

東京都新宿区西新宿3丁目4番7号 栗田工業株式会社内

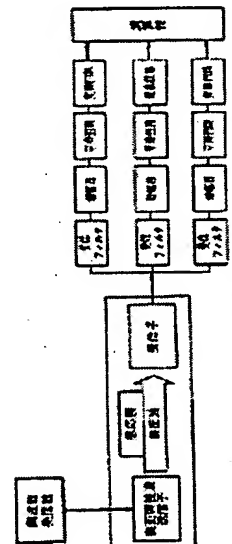
(74) 代理人 弁理士 内山 光

(54) 【発明の名称】 ガス検出装置

(57) 【要約】

【課題】 複数のガス成分を含有する被検体を、1個のセンサにより、簡単かつ容易な方法で、短時間に分析、検出することができるガス検出装置を提供する。

【解決手段】 (A)表面弾性波送信子に周波数可変の電気的な交流信号又は複数の周波数の電気的な交流信号を印加する周波数発振器、(B)基板表面に一組の楕型電極からなる表面弾性波送信子及び一組の楕型振動子からなる受信子を設け、送信子と受信子の間に感応膜を介在させてなるガス検出センサ、(C)受信子で発生する電気的な交流信号を増幅する増幅器、及び、(D)得られた信号より特定のガス成分の有無を判定する演算部、を有することを特徴とするガス検出装置。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】(A)表面弾性波送信子に周波数可変の電気的な交流信号を印加する周波数発振器、(B)基板表面に一组の櫛型電極からなる表面弾性波送信子及び一组の櫛型振動子からなる受信子を設け、送信子と受信子の間に感応膜を介在させてなるガス検出センサ、(C)受信子で発生する電気的な交流信号を増幅する増幅器、及び、(D)得られた信号より特定のガス成分の有無を判定する演算部、を有することを特徴とするガス検出装置。

【請求項 2】(A)表面弾性波送信子に複数の周波数の電気的な交流信号を印加する周波数発振器、(B)基板表面に一组の櫛型電極からなる表面弾性波送信子及び一组の櫛型振動子からなる受信子を設け、送信子と受信子の間に感応膜を介在させてなるガス検出センサ、(C)受信子で発生する電気的な交流信号を選別する受信フィルタ、(D)選別された信号を増幅する増幅器、及び、(E)得られた信号より特定のガス成分の有無を判定する演算部、を有することを特徴とするガス検出装置。

【請求項 3】感応膜が、脂質二分子膜である請求項 1又は請求項 2記載のガス検出装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ガス検出装置に関する。さらに詳しくは、本発明は、空気中又は水中に存在する微量なガスを、ガス成分ごとに又は同族類ごとに分類して検出することができるガス検出装置に関する。

【0002】

【従来の技術】一般に、空気中や水中の微量なガス成分を検出しようとする場合、ガスクロマトグラフィーが使用される。しかし、ガスクロマトグラフィーによる場合、ガスを採取してからクロマトグラムを得るまでに通常は数分から数十分の時間を要する。さらに、複数のガス成分を検出するためには、検出対象とするガスごとにカラム温度、カラムの充填物、キャリアガスなどを変更しなければならない場合が多い。そのため、複数のガス成分を同時にかつ短時間で検出することは容易ではない。また、最近では、水晶振動子を用いた化学センサの開発が行われている。化学センサは水晶振動子表面に感応膜を塗付し、この感応膜面に検出対象物質が吸着することで発生する重量変化によって素子の共振周波数が変化するを利用したものである。例えば、特定の周波数を有する振動子に感応膜を塗付し、振動子の固有共振周波数で振動させたとき、被検出ガスを供給すると、感応膜と被検知物質成分との反応又は吸着により感応膜の重量が変化して、振動子自体の共振周波数が変化する。この時間の経過に伴ない変化する周波数の変化率から、被検知物質の有無を検知する。そして、被検知物質の種類が多くなると、感応膜の種類が異なる多数個のセンサを用いて、これらのセンサの反応性の違いから被検知物質を特定する。このようなセンサは小型化することがで

き、応答が速いので好ましいが、複数のガス成分を検出するためには複数のセンサを必要とする点に問題があった。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、複数のガス成分を含有する被検体を、1個のセンサにより、簡単かつ容易な方法で、短時間に分析、検出することができるガス検出装置を提供することを目的としてなされたものである。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記の課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、櫛型振動子からなる送信子と受信子の間に脂質二分子膜を介在させてなるセンサが複数のガス成分を検出することができ、かかるセンサに周波数発振器、増幅器及び演算部を備えたガス検出装置が応答が速く、さらに発振器を複合周波数発振器とし、受信子に受信フィルタを接続することにより、同時に多数のガス成分の分析、検出が可能となることを見出し、この知見に基づいて本発明を完成するに至った。すなわち、本発明は、

(1) (A)表面弾性波送信子に周波数可変の電気的な交流信号を印加する周波数発振器、(B)基板表面に一组の櫛型電極からなる表面弾性波送信子及び一组の櫛型振動子からなる受信子を設け、送信子と受信子の間に感応膜を介在させてなるガス検出センサ、(C)受信子で発生する電気的な交流信号を増幅する増幅器、及び、(D)得られた信号より特定のガス成分の有無を判定する演算部、を有することを特徴とするガス検出装置。

(2) (A)表面弾性波送信子に複数の周波数の電気的な交流信号を印加する周波数発振器、(B)基板表面に一组の櫛型電極からなる表面弾性波送信子及び一组の櫛型振動子からなる受信子を設け、送信子と受信子の間に感応膜を介在させてなるガス検出センサ、(C)受信子で発生する電気的な交流信号を選別する受信フィルタ、(D)選別された信号を増幅する増幅器、及び、(E)得られた信号より特定のガス成分の有無を判定する演算部、を有することを特徴とするガス検出装置、及び、

(3) 感応膜が、脂質二分子膜である第(1)項又は第(2)項記載のガス検出装置、を提供するものである。

【0005】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳細に説明する。図1は、本発明に用いるガス検出センサの斜視図である。ガス検出センサは、基板1の上に一组の櫛型電極からなる表面弾性波送信子2及び一组の櫛型振動子からなる受信子3を設け、送信子と受信子の間に基板上に感応膜4を介在させたものである。表面弾性波送信子には、周波数可変の電気的な交流信号を印加する周波数発振器5を接続し、受信子には、受信子で発生する電気的な交流信号を増幅する増幅器6及び得られた信号より特定のガス成分の有無を判定する演算部7を接続する。ガス検出セ

ンサの基板を構成する材料は、絶縁性で、音響的抵抗（インピーダンス）が低く、表面を振動が伝播するものであるが特に制限なく使用することができる。このような材料としては、例えば、タンタル酸リチウム、ニオブ酸リチウムなどを挙げることができる。基板の形状には特に制限はなく、平面あるいは球面などの曲面とすることが可能である。ガス検出センサの表面弾性波送信子は、一組の櫛型の電極から構成される。櫛型の電極は、図1に示すように、櫛の歯に相当する部分がわずかな間隔をおいて相互にかみ合った状態となっている。表面弾性波送信子に電氣的な交流信号を印加することにより、振動波が発生し基板表面を伝播していく。電氣的な交流信号により、任意の周波数の振動を発生させることができる。電極の材料は、測定環境に耐えるものであるが特に制限はなく、例えば、白金、金、銀などの電極を使用することができる。ガス検出センサの受信子は、表面弾性波送信子と同様に一組の櫛型の振動子から構成され、櫛型の振動子は図1に示すように、櫛の歯に相当する部分がわずかな間隔をおいて相互にかみ合った状態となっている。受信子は表面弾性波送信子と同一の形状とすることができ、あるいは異なる形状とすることができる。受信子は、基板表面を伝播する振動波を受信して電氣的な交流信号に変換する。受信子の材料は、測定環境に耐えるものであるが特に制限はなく、例えば、白金、金、銀などの電極を使用することができる。

【0006】ガス検出センサは、表面弾性波送信子と受信子の間の基板表面に感応膜を介在させる。感応膜は、測定対象とするガス成分と反応し、あるいは測定対象とするガス成分を吸着する物質であれば特に制限はなく、測定対象とするガス成分と接触し、ガス成分との反応、吸着などにより、感応膜の質量や粘性が変化する性質を有する物質を使用することができる。このような物質を膜状とすることにより、センサの応答を速めることができる。感応膜として、脂質二分子膜を好適に使用することができる。図2は、脂質二分子膜の模式図である。脂質二分子膜は、親水基と疎水基からなる脂質が分子レベルで配向して形成される薄膜である。基板1の表面に脂質6が親水基を介して吸着され、さらに、基板に吸着された脂質の疎水基に、第二の脂質がその疎水基を介して吸着されることにより形成される。脂質二分子膜を形成する物質としては、例えば、卵黄や大豆から抽出されるレシチンに代表されるリン脂質、ジオクタデシルジメチルアンモニウムブロミドやジヘキサデシルホスフェートなどの合成系の長鎖アルキル型脂質など、さらにはこれらの脂質を高分子化したものなどを挙げることができる。脂質の高分子化の方法としては、例えば、ビニル基を脂質の適当な位置に導入して重合する方法、イオン性脂質を反対荷電を持つ高分子とのポリイオンコンプレックスとする方法などを挙げることができる。脂質二分子膜の形成方法をさらに具体的に説明すると、例えば、ジ

オクタデシルジメチルアンモニウムブロミドを水に分散させ、デキストラン硫酸ナトリウムの水溶液と混合することにより、沈殿としてポリイオンコンプレックスを得る。このポリイオンコンプレックスをクロロホルムに溶解し、基板に塗布したのち、クロロホルムを蒸発させることにより、基板上に二分子膜を形成することができる。

【0007】脂質二分子膜は、疎水基が規則正しく並んだ結晶状態では膜は剛直で、配列の乱れた液晶状態では膜は柔軟になる。温度が高くなったり、物質の吸着のために疎水部の配列が乱れると、膜の物性が変化する性質がある。脂質二分子膜には種々のガス成分が吸着するが、ガス成分によって吸着のしやすさや吸着様式が異なる。例えば、親水性のガス成分は膜表面の親水部に吸着し、疎水性の強いガス成分は疎水部に進入して膜構造を乱すと考えられる。そのため、ガス成分によってそれぞれ特定の周波数の振動に対して共振又は減衰が起こるので、ガス成分の種類と変動する共振周波数との間に対応関係があり、特定の周波数の振動の利得変動を測定することにより、特定のガス成分を検知することができる。本発明のガス検出装置は、基板表面に設けた表面弾性波送信子及び受信子の間に感応膜を介在させてなるガス検出センサの表面弾性波送信子に周波数可変の電氣的な交流信号を印加する周波数発振器を接続し、受信子に受信子で発生する電氣的な交流信号を増幅する増幅器を接続する。増幅器において、交流信号はデジタル回路で処理するのに十分な電圧レベルまで一定割合で増幅され、増幅された交流信号は平滑回路で直流信号に変換されたのち、アナログ／デジタル変換回路で電圧値情報に変換される。デジタル化された電圧値情報は演算部に入力され、演算部において周波数信号の時間的な変化から目的とするガスの存在を検出する。本発明のガス検出装置を用い、表面弾性波送信子に印加する交流信号の周波数を連続的に変化することにより、逐次的に複数のガス成分を検出することが可能となる。本発明のガス検出装置は、周波数発振器から異なる周波数を順次発生させ、表面弾性波送信子より異なる周波数の振動波を送信し、感応膜を介して基板表面を伝播する振動波を受信子により受信し、その振動信号を電氣的な交流信号に変換する。各周波数における振動伝達量をみることにより、ガス成分により特定周波数において伝達が増減となる性質から、目的とするガス成分の有無を検出することができる。このため、周波数を調整することにより、1台のガス検出装置により複数のガス成分を検出することができる。

【0008】本発明のガス検出装置により、有機性のガス成分及び無機性のガス成分をともに検出することができる。本発明のガス検出装置により検出することができるガス成分としては、例えば、トリクロロエチレン、パークロロエチレン、メチルブロミドなどの有機ハロゲン

化物、ベンゼン、トルエンなどの芳香族化合物、炭酸ガス、硫化水素、アンモニア、酸素ガスなどの無機化合物などを挙げることができる。本発明のガス検出装置により、上記のようなガス成分が検出ガス中に含まれているか否かを感知し、例えば、数ppb～数百ppb程度の存在を検出することができる。また、必要により、あらかじめ伝達利得値を用いて検量線を作成しておけば、ガス成分の含有量を定量することが可能となる。本発明のガス検出装置においては、表面弾性波送信子に複数の周波数の電気的な交流信号を印加する周波数発生器を接続し、受信子に受信子で発生する電気的な交流信号を選別する受信フィルタを接続して、特定の周波数の信号を選別し、選別された信号を増幅器により増幅したのち、演算部で特定のガス成分の有無を判定することにより、同時に複数のガス成分を検出することができる。図3は、本発明のガス検出装置の一態様の構成図である。本図において、周波数発生器は、3種の異なる周波数信号を組合して出力して、ガス検出センサの表面弾性波送信子に印加している。表面弾性波送信子は、印加された信号にしたがって機械的に振動し、基板表面に3種の表面波を送信する。これらの表面波は、基板表面を伝播して受信子により受信されるが、この際伝播経路上に存在する感応膜の質量や粘性によって表面波の伝播状態に影響を受ける。受信子においては、受信した表面波の機械的振動が電気的な交流信号に変換され、3個の受信フィルタへ送られる。受信フィルタは、送られた交流信号のうち目的の周波数のみを通過させるための帯域通過型フィルタで構成されており、それぞれ検出対象となるガス成分に対応する周波数の信号のみを増幅器へ送る。増幅器において、交流信号はデジタル回路で処理するのに十分な電圧レベルまで一定割合で増幅され、増幅された交流信号は平滑回路で直流信号に変換されたのち、アナログ/デジタル変換回路で電圧値情報に変換される。デジタル化された電圧値情報は演算部に入力され、演算部においてそれぞれの周波数信号の時間的な変化から目的とするガスの存在を検出する。本態様のガス検出装置を用いることにより、同時に複数のガス成分を検出することが可能となる。

【0009】

【実施例】以下に、実施例を挙げて本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例によりなげら限定されるものではない。

実施例1（ガス成分の共振周波数の測定）

10mm×40mm×1.5mmの基板の上に、図1に示す形状の銀製の櫛型電極2組を接着剤を用いて接着し、表面弾性波送信子及び受信子とした。ジオクタデシルジメチルアンモニウムブロミドとデキストラン硫酸ナトリウムとを混合し、沈着として得られたポリイオンコンプレックスをクロロホルムに溶解し、基板上の表面弾性波送信子と受信子の間に塗布したのち、クロロホルムを蒸発させ

ることにより、基板上に脂質二分子膜を形成し、ガス検出センサを得た。このガス検出センサの表面弾性波送信子に、周波数可変の電気的な交流信号を印加する周波数発生器を接続し、受信子に増幅器、平滑回路、アナログ/デジタル変換回路及び演算部を接続してガス検出装置を組み立てた。このガス検出装置のガス検出センサ部分に、トリクロロエチレン40ppbを含有する乾燥空気を送り、周波数発生器から1～14MHzの交流信号を連続的に印加したところ、6.3MHzにおいて利得変動が認められ、このガス検出センサでは、トリクロロエチレンは6.3MHzにおいて共振周波数を与えることが分かった。パークロロエチレン40ppbを含有する乾燥空気及び水蒸気20%を含有する空気を用いて同様な試験を繰り返したところ、パークロロエチレンは12.7MHzに、水蒸気は8.8MHzにおいてそれぞれ共振周波数を大きく変動することが分かった。

実施例2（ガス成分混合物の同時分析）

実施例1で作製したガス検出センサの表面弾性波送信子に6.3MHz、12.7MHz及び8.8MHzの電気的な交流信号を印加する周波数発生器を接続し、受信子に6.3MHz、12.7MHz及び8.8MHz用の受信フィルタを接続し、それぞれの受信フィルタに、増幅器、平滑回路及びアナログ/デジタル変換回路を接続し、デジタル化された電圧値情報を演算部に送るようガス検出装置を組み立てた。このガス検出装置のガス検出センサ部分に、トリクロロエチレン40ppb、パークロロエチレン40ppb及び水蒸気20%を含有する空気を送り、周波数発生器から交流信号を印加し、3個の受信フィルタを通過した信号をそれぞれ処理した。図4は、6.3MHz、12.7MHz及び8.8MHzにおける利得変動の時間的な変化を示すグラフである。この結果から、本ガス検出装置により、同時に3種のガスの検出が可能であることが確認された。

【0010】

【発明の効果】本発明のガス検出装置によれば、1個のガス検出センサを用いて、短時間内に、空気中又は水中に存在する微量なガスを、ガス成分ごとに又は同族類ごとに分類して検出することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1は、ガス検出センサの斜視図である。

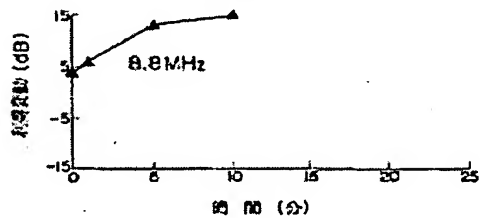
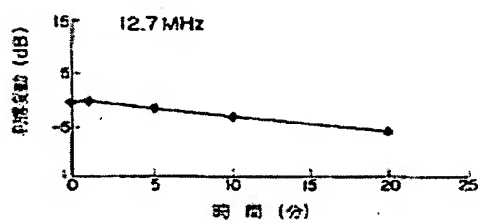
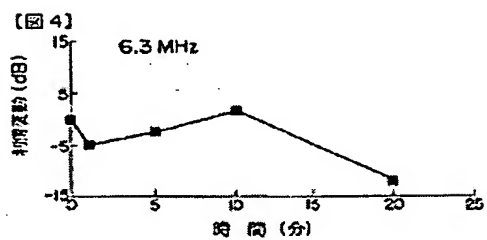
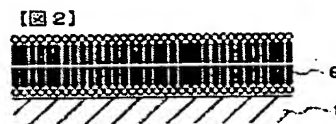
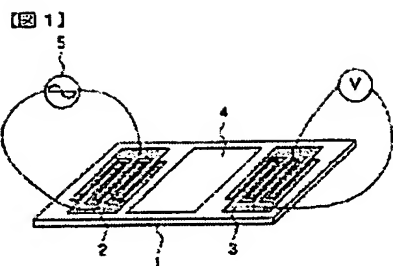
【図2】図2は、脂質二分子膜の模式図である。

【図3】図3は、本発明のガス検出装置の一態様の構成図である。

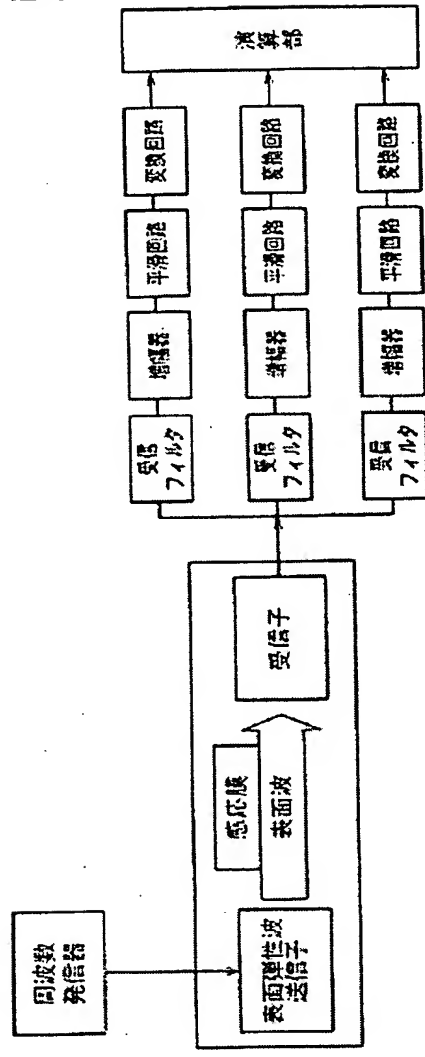
【図4】図4は、利得変動の時間的な変化を示すグラフである。

【符号の説明】

- 1 基板
- 2 表面弾性波送信子
- 3 受信子
- 4 感応膜
- 5 周波数発生器



【図3】



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-210975

(43)Date of publication of application : 15.08.1997

(51)Int.Cl.

G01N 29/18

G01N 29/02

(21)Application number : 08-035669

(71)Applicant : KURITA WATER IND LTD

(22)Date of filing : 30.01.1996

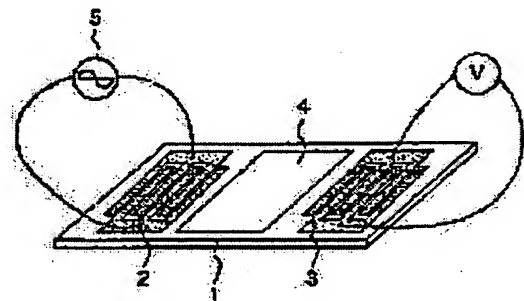
(72)Inventor : NAGAO NOBUAKI  
WAKITA MASAOKI  
SAKAGUCHI AYA

## (54) GAS SENSING DEVICE

## (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To sense a gas specimen to be analyzed containing a plurality of gas components simply and easily using a single sensor by equipping a base board on its surface with a surface elastic wave transmitting element consisting of one set of interdigital electrodes and a signal receiving element consisting of one set of interdigital vibrators, and installing a sensitive film between the transmitting element and receiving element.

**SOLUTION:** A base board 1 is equipped on its surface with a surface elastic wave transmitting element 2 consisting of one set of interdigital electrodes and a signal receiving element 3 consisting of one set of interdigital vibrators. Between the two elements 2 and 3 a sensitive film 4 is installed on the base board 1. A frequency oscillator 5 to feed AC signals with variable frequency is connected to the transmitting element 2, while an amplifier to amplify AC signal generated by the receiving element 3 and a calculation part to judge existence of specific gas component(s) from the given signal are connected to the receiving element 3. The material of the board 1 should be electrically insulative and have a low acoustic resistance, and may be any which admits surface propagation of vibrations. The sensitive film 4 may be of any material which reacts with the gas component to be measured or adsorbs such gas component. Analysis of the gas components is made by determining the vibration transmitting amount for each frequency.



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office